

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/092299 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 5/10,
B01J 13/00, C09K 5/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003959

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. April 2004 (14.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 18 044.3 17. April 2003 (17.04.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAHNS, Ekkehard
[DE/DE]; Wintergasse 19/2, 69469 Weinheim (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF AQUEOUS MICROCAPSULE DISPERSIONS AS HEAT TRANSFER LIQUIDS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WÄSSRIGEN MIKROKAPSELDISPERSIONEN ALS WÄRMETRÄGERFLÜSSIGKEITEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of aqueous microcapsule dispersions as heat transfer liquids, the capsule cores of said dispersions consisting of latent heat storage materials and the shells consisting of a polymer. The inventive dispersions can be obtained by heating an oil-in-water emulsion containing monomers, radical starters and latent heat storage materials as dispersed phases. Said monomer mixture contains: between 30 and 100 wt. %, in relation to the total weight of monomers, of at least one monomer I selected from the C₁-C₂₄ alkyl esters of acrylic acid and methacrylic acid, methacrylic acid and methacrylic nitrile; between 0 and 80 wt. %, in relation to the total weight of the monomers, of a bifunctional or polyfunctional monomer II which is insoluble or poorly soluble in water; and between 0 and 40 wt. %, in relation to the total weight of the monomers, of other monomers III.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen mit Latentwärmespeichermaterialien als Kapselkern und einem Polymer als Schale, die erhältlich sind durch Erwärmen einer Öl-in-Wasser-Emulsion, in der die Monomere, Radikalstarter und die Latentwärmespeichermaterialien als disperse Phase vorliegen, wobei die Monomermischung: 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer Monomere I ausgewählt unter den C₁-C₂₄-Alkylestern der Acryl- und Methacrylsäure, Methacrylsäure und Methacrylnitril, 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines bi- oder polyfunktionellen Monomeren II, welches in Wasser nicht löslich oder schwer löslich ist und 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, sonstige Monomere III enthält, als Wärmeträgerflüssigkeiten.

Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen als Wärmeträgerflüssigkeiten

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen mit Latentwärmespeichermaterialien als Kapselkern als Wärmeträgerflüssigkeiten sowie die sie enthaltenden Wärmetauschersysteme.

- 10 Ein wichtiges Forschungsziel ist die Senkung des Energiebedarfs und Nutzung von vorhandener Wärmeenergie. Hierunter gilt ein besonderes Augenmerk der Verbesserung energieintensiver Systeme wie Heizungs- und Kühlsysteme, die oftmals einen unbefriedigenden Wirkungsgrad haben. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems ist, die Wärmespeicherkapazität des flüssigen Wärmeträgermediums durch den Zusatz von
- 15 Latentwärmespeichermaterialien zu erhöhen. So kann man mit weniger Pumpenenergie und/oder geringeren Rohrquerschnitten und kleineren Wärmetauschern eine größere Menge an Energie transportieren. Ein weiterer Vorteil ist die erhöhte Wärmespeichermöglichkeit im Gesamtsystem aus Rohrleitungen und Wärmetauschern, so dass häufig auf weitere Speichermöglichkeiten, wie zusätzliche Behälter oder Tanks verzichtet werden kann.

- 20 Die Funktionsweise von Latentwärmespeichermaterialien beruht auf der beim fest/flüssig-Phasenübergang auftretenden Umwandlungsenthalpie, die eine Energieaufnahme oder Energieabgabe an die Umgebung bedeutet.

- 25 Bei Heizungs- und Kühlsystemen, in denen Wärme von einer Wärmeträgerflüssigkeit aufgenommen bzw. abgegeben wird, unterscheidet man grundsätzlich zwischen dynamischen Systemen und statischen Systemen. In den dynamischen Systemen wird von einer Wärmequelle Wärmeenergie mittels einer Wärme-aufnehmenden Vorrichtung zunächst auf die Wärmeträgerflüssigkeit übertragen. Diese wird dann in eine Vor-
- 30 richtung zur Wärmeabgabe transportiert, wo die Wärme von einem Wärmeabnehmer, beispielsweise der Umgebung, aufgenommen wird. Die Wärmeträgerflüssigkeit wird dann zurück in die Wärme-aufnehmende Vorrichtung transportiert. In den statischen Systemen wird die Wärme an ein Wärmereservoir abgegeben, welches die aufgenommene Wärme dann zeitlich verzögert an einen Wärmeabnehmer abgibt. Wärme-
- 35 trägerflüssigkeiten in statischen Systemen werden oftmals auch als Wärmespeicherflüssigkeiten bezeichnet.

- In derartigen Wärmeträgerflüssigkeiten mit Latentwärmespeichern liegen diese in der Regel in disperser Form vor, d.h. die Latentwärmespeicher sind in der Flüssigkeit suspendiert. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass man auf der einen Seite möglichst gro-
- 40

2

Bei Mengen Latentwärmespeichermaterial suspendiert haben möchte, um eine erhöhte Wärmekapazität zu erzielen. Auf der anderen Seite verringert eine erhöhte Konzentration an Latentwärmespeichermaterialien die Pumpbarkeit der Suspension, weil die Viskosität der Suspension bei erhöhtem Gehalt an Latentwärmespeichermaterial stark ansteigt. Nicht selten sind solche Suspensionen auch instabil und es kommt zu Entmischungen.

Die US 5,007,478 beschreibt Kühlelemente, bei denen Mikrokapselsuspensionen mit Latentwärmespeichermaterialien von einem Behälter umschlossen sind. Als Kapselmaterialien werden Polyvinylalkohol und Polystyrol vorgeschlagen.

Die US 4,911,232 lehrt Wärmeträgerflüssigkeiten für Wärmetauscher, die Suspensionen aus einer Flüssigkeit und mikroverkapselten Latentwärmespeichermaterialien sind. Als Wandmaterial für die Mikrokapseln werden allgemein Polymere genannt.

Die US 6,284,158 beschreibt die Verwendung von Latentwärmespeichermaterialien, die in porösen Polymeren wie Acrylatcopolymeren absorbiert sind und dann in Wärmeträgerflüssigkeiten eingesetzt werden. Nachteilig ist, dass die poröse Struktur die Latentwärmespeichermaterialien wieder freisetzt.

Die DE-A-196 54 035 lehrt Mikrokapseldispersionen mit Latentwärmespeichermaterialien als Kapselkern als fluide Wärmeträgermedien. Die Wärmeträgerflüssigkeit enthält Mikrokapseln mit einer Wand aus Melaminharzpartikeln. Als mögliches Wandmaterial wird neben anderem auch Polymethylmethacrylat genannt. Melaminharzpartikel haben jedoch den Nachteil, auf die Dauer nicht ausreichend hydrolysestabil zu sein.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Bereitstellung von Wärmeträgerflüssigkeiten, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, als Aufgabe zugrunde.

Demgemäß wurde die Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen mit Latentwärmespeichermaterialien als Kapselkern und einem Polymer als Schale, die erhältlich sind durch Erwärmen einer Öl-in-Wasser-Emulsion, in der die Monomere, Radikalstarter und die Latentwärmespeichermaterialien als disperse Phase vorliegen, wobei die Monomermischung

- 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer Monomere I ausgewählt unter den C₁–C₂₄-Alkylestern der Acryl- und Methacrylsäure, Methacrylsäure und Methacrylnitril,

3

- 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines oder mehrerer bi- oder polyfunktionellen Monomeren II, welches in Wasser nicht löslich oder schwer löslich ist und

- 5 – 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, sonstige Monomere III enthält,

als Wärmeträgerflüssigkeiten gefunden.

- 10 Die in den erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen enthaltenen Mikrokapseln sind Teilchen mit einem Kapselkern, der überwiegend, in der Regel zu mehr als 95 Gew.-%, aus Latentwärmespeichermaterialien besteht, und einem Polymer als Kapselwand. Der Kapselkern ist dabei je nach Temperatur fest oder flüssig. Die mittlere Teilchengröße der Kapseln (Z-Mittel mittels Lichtstreuung) beträgt 0,5 bis 100 μm , bevorzugt 1
- 15 bis 50 μm , besonders bevorzugt 1 bis 6 μm . Wenn die Mikrokapseldispersionen als Wärmeträgerflüssigkeiten in dynamischen Systemen eingesetzt werden, wird eine mittlere Teilchengröße der Kapseln von 1 bis 10 μm , insbesondere 1 bis 6 μm bevorzugt. Das Gewichtsverhältnis von Kapselkern zu Kapselwand beträgt im allgemeinen von 50:50 bis 95:5. Bevorzugt wird ein Kern/Wand-Verhältnis von 70:30 bis 90:10.

20

- Latentwärmespeichermaterialien sind definitionsgemäß Substanzen, die in dem Temperaturbereich, in welchem eine Wärmeübertragung vorgenommen werden soll, einen Phasenübergang aufweisen. Vorzugsweise weisen die Latentwärmespeicher einen fest/flüssig-Phasenübergang im Bereich von -20°C bis 120°C auf. In der Regel handelt
- 25 es sich bei den Latentwärmespeichern um organische, bevorzugt lipophile Substanzen.

Als geeignete Substanzen sind beispielhaft zu nennen:

- 30 – aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen wie gesättigte oder ungesättigte C_{10} – C_{40} –Kohlenwasserstoffe, die verzweigt oder bevorzugt linear sind, z.B. wie n-Tetradecan, n-Pentadecan, n-Hexadecan, n-Heptadecan, n-Octadecan, n-Nonadecan, n-Eicosan, n-Heneicosan, n-Docosan, n-Tricosan, n-Tetracosan, n-Pentacosan, n-Hexacosan, n-Heptacosan, n-Octacosan sowie cyclische Kohlenwasserstoffe, z.B. Cyclohexan, Cyclooctan, Cyclodecan;
- 35 – aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen wie Benzol, Naphthalin, Biphenyl, o- oder n-Terphenyl, C_1 – C_{40} –alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Dodecylbenzol, Tetradecylbenzol, Hexadecylbenzol, Hexylnaphthalin oder Decylnaphthalin;

40

- gesättigte oder ungesättigte C_6 – C_{30} –Fettsäuren wie Laurin–, Stearin–, Öl– oder Behensäure, bevorzugt eutektische Gemische aus Decansäure mit z.B. Myristin–, Palmitin– oder Laurinsäure;
- 5 – Fettalkohole wie Lauryl–, Stearyl–, Oleyl–, Myristyl–, Cetylalkohol, Gemische wie Kokosfettalkohol sowie die sogenannten Oxoalkohole, die man durch Hydroformylierung von α –Olefinen und weiteren Umsetzungen erhält;
- C_6 – C_{30} –Fettamine, wie Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin oder Hexadecylamin;
- 10 – Ester wie C_1 – C_{10} –Alkylester von Fettsäuren wie Propylpalmitat, Methylstearat oder Methylpalmitat sowie bevorzugt ihre eutektischen Gemische oder Methylcinnamat;
- 15 – natürliche und synthetische Wachse wie Montansäurewachse, Montanesterwachse, Carnaubawachs, Polyethylenwachs, oxidierte Wachse, Polyvinyletherwachs, Ethylenvinylacetatwachs oder Hartwachse nach Fischer–Tropsch–Verfahren;
- 20 – halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorparaffin, Bromoctadecan, Brompentadecan, Bromnonadecan, Bromeicosan, Bromdocosan.

Weiterhin sind Mischungen dieser Substanzen geeignet, solange es nicht zu einer Gefrierpunktserniedrigung außerhalb des gewünschten Bereichs kommt, oder die
25 Schmelzwärme der Mischung für eine sinnvolle Anwendung zu gering wird.

Vorteilhaft ist beispielsweise die Verwendung von reinen n-Alkanen, n-Alkanen mit einer Reinheit von größer als 80% oder von Alkangemischen, wie sie als technisches Destillat anfallen und als solche handelsüblich sind.

30 Ferner können die obengenannten halogenierten Kohlenwasserstoffe als Flamm-
schutzmittel beigemischt werden. Es können auch Flammenschutzmittel wie Decabrom-
diphenyloxid, Octabromdiphenyloxid, Antimonoxid oder in der US–A 4 797 160 be-
schriebene Flammschutzadditive zugesetzt werden. Sie werden in Mengen von 1 bis
35 30 Gew.-% bezogen auf den Kapselkern zugesetzt.

Weiterhin ist es vorteilhaft, den Latentwärmespeichermaterialien in ihnen lösliche Ver-
bindungen zuzugeben, um so die zum Teil bei den unpolaren Substanzen auftretende
Gefrierpunktserniedrigung zu verhindern. Vorteilhaft verwendet man, wie in der US–
40 A 5 456 852 beschrieben, Verbindungen mit einem 20 bis 120°C höheren Schmelz-

punkt als die eigentliche Kernsubstanz. Geeignete Verbindungen sind die oben als lipophile Substanzen erwähnten Fettsäuren, Fettalkohole, Fettamide sowie aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen, wie n-Alkane. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf den Kapselkern zugesetzt.

5

Je nach Temperaturbereich, in dem die Wärmespeicher gewünscht sind, werden die lipophilen Substanzen gewählt. Beispielsweise verwendet man für Kühlzwecke bevorzugt lipophile Substanzen, deren fest/flüssig-Phasenübergang im Temperaturbereich von -20 bis 20°C liegt. So wählt man in der Regel für die Anwendung in Klimanlagen Einzelstoffe oder Mischungen mit Umwandlungstemperaturen von 4°C bis 20°C. Für den Transport oder die Speicherung von Niedertemperaturwärme für Heizungszwecke verwendet man Einzelstoffe oder Mischungen mit Umwandlungstemperaturen von 15°C bis 60°C und für Heizungsanlagen für den Transport oder die Speicherung von Wärme Einzelstoffe oder Mischungen mit Umwandlungstemperaturen von 50°C bis 120°C. Unter den Begriff Niedertemperaturwärme und Heizungsanlagen fallen auch Solaranwendungen, die ganz ähnliche Speicher- und Transportaufgaben haben.

10

15

In den erfindungsgemäßen Mikrokapseln sind die Schalen-bildenden Polymere aus 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% insbesondere 50 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer C₁-C₂₄-Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, Methacrylsäure und Methacrylnitril als Monomere I aufgebaut. Außerdem können die Polymere bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, eines oder mehrerer bi- oder polyfunktionelle Monomere II, welche in Wasser nicht löslich oder schwer löslich sind, einpolymerisiert enthalten. Daneben können die Polymere bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% sonstige Monomere III einpolymerisiert enthalten.

20

25

Bevorzugt werden Mikrokapseln, deren Kapselwand ein hochvernetztes Methacrylsäureesterpolymer ist. Der Vernetzungsgrad wird dabei mit einem Vernetzeranteil (Monomere II) ≥ 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtpolymer erzielt.

30

Als Monomere I eignen sich insbesondere C₁-C₁₂-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure. Besonders bevorzugte Monomere I sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und n-Butylacrylat und/oder die entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt sind iso-Propyl-, iso-Butyl-, sec.-Butyl- und tert.-Butylacrylat und die entsprechenden Methacrylate. Ferner sind Methacrylnitril und Methacrylsäure zu nennen. Generell werden die Methacrylate bevorzugt.

35

Geeignete Monomere II sind bi- oder polyfunktionelle Monomere, welche in Wasser nicht löslich oder schwer löslich sind, aber eine gute bis begrenzte Löslichkeit in der

40

lipophilen Substanz haben. Unter Schwerlöslichkeit ist eine Löslichkeit kleiner 60 g/l bei 20°C zu verstehen.

5 Unter bi- oder polyfunktionellen Monomeren versteht man Verbindungen, die wenigstens zwei nichtkonjugierte ethylenische Doppelbindungen haben. Vornehmlich kommen Divinyl- und Polyvinylmonomere in Betracht, die eine Vernetzung der Kapselwand während der Polymerisation bewirken.

10 Bevorzugte bifunktionelle Monomere sind die Diester von Diolen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, ferner die Diallyl- und Divinylether dieser Dirole.

15 Bevorzugte Divinylmonomere sind Ethandioldiacrylat, Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, Methallylmethacrylamid und Allylmethacrylat. Besonders bevorzugt sind Propandiol-, Butandiol-, Pentandiol- und Hexandioldiacrylat oder die entsprechenden Methacrylate.

Bevorzugte Polyvinylmonomere sind Trimethylolpropantriacyrat und -methacrylat, Pentaerythrittrialylether und Pentaerythrittetraacyrat.

20 Als sonstige Monomere III kommen von den Monomeren I verschiedene monoethylenisch ungesättigte Monomere in Betracht, bevorzugt sind Monomere IIIa wie Styrol, α -Methylstyrol, α -Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylpyridin.

25 Besonders bevorzugt sind die wasserlöslichen Monomere IIIb, z.B. Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, N-Vinylpyrrolidon, 2-Hydroxyethylacrylat und -methacrylat und Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Daneben sind insbesondere N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat zu nennen.

30 Die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeigneten Mikrokapseln lassen sich durch eine sogenannte in-situ-Polymerisation herstellen.

35 Die bevorzugten Mikrokapseln sowie ihre Herstellung sind aus der EP-A-457 154 bekannt, auf die ausdrücklich verwiesen wird. So stellt man die Mikrokapseln in der Weise her, dass man aus den Monomeren, einem Radikalstarter, einem Schutzkolloid und der einzukapselnden lipophilen Substanz eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion herstellt, in der sie als disperse Phase vorliegen. Der Anteil der Ölphase in der Öl-in-Wasser-Emulsion liegt vorzugsweise bei 20 bis 60 Gew.-%.

Anschließend löst man die Polymerisation der Monomeren durch Erwärmung aus, wobei die entstehenden Polymere die Kapselwand bilden, welche die lipophile Substanz umschließt.

- 5 In der Regel führt man die Polymerisation bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C durch. Natürlich sollte die Dispersions- und Polymerisationstemperatur oberhalb der Schmelztemperatur der lipophilen Substanzen liegen, so dass man gegebenenfalls Radikalstarter wählt, deren Zerfallstemperatur oberhalb des Schmelzpunkts der lipophilen Substanz liegt.

10

Die Reaktionszeiten der Polymerisation betragen normalerweise 1 bis 10 Stunden, meistens 2 bis 5 Stunden.

15

Verfahrenstechnisch geht man in der Regel so vor, dass man eine Mischung aus Wasser, Monomeren, Schutzkolloiden, den lipophilen Substanzen, Radikalstartern und gegebenenfalls Reglern nacheinander oder gleichzeitig dispergiert und unter intensivem Rühren auf die Zerfallstemperatur der Radikalstarter erhitzt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation kann dabei durch Wahl der Temperatur und die Menge des Radikalstarters gesteuert werden. Zweckmäßigerweise startet man die Reaktion durch Temperaturerhöhung auf eine Anfangstemperatur und steuert die Polymerisation durch weitere Temperaturerhöhung.

20

Nach Erreichen der Endtemperatur setzt man die Polymerisation zweckmäßigerweise noch etwa für eine Zeit von bis zu 2 Stunden fort, um Restmonomergehalte abzusinken.

25

Im Anschluß an die eigentliche Polymerisationsreaktion bei einem Umsatz von 90 bis 99 Gew.-% ist es in der Regel vorteilhaft, die wässrigen Mikrokapseldispersionen weitgehend frei von Geruchsträgern, wie Restmonomeren und anderen organischen flüchtigen Bestandteilen zu gestalten. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas erreicht werden. Ferner kann es chemisch geschehen, wie in der WO 9924525 beschrieben, vorteilhaft durch redoxinitiierte Polymerisation, wie in der DE-A-4 435 423, DE-A-4419518 und DE-A-4435422 beschrieben.

30

35

Man erhält auf diese Weise Mikrokapseln der gewünschten mittleren Teilchengröße im Bereich von 0,5 bis 100 µm, wobei die Teilchengröße in an sich bekannter Weise über die Scherkraft, die Rührgeschwindigkeit, das Schutzkolloid und seine Konzentration eingestellt werden kann.

40

Bevorzugte Schutzkolloide sind wasserlösliche Polymere, da diese die Oberflächenspannung des Wassers von 73 mN/m maximal auf 45 bis 70 mN/m senken und somit die Ausbildung geschlossener Kapselwände gewährleisten.

- 5 Die Mikrokapseln werden in Gegenwart wenigstens eines organischen Schutzkolloids hergestellt, das sowohl anionisch als auch neutral sein kann. Auch können anionische und nichtionische Schutzkolloide zusammen eingesetzt werden.

- 10 Organische neutrale Schutzkolloide sind Cellulosederivate wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Copolymere des Vinylpyrrolidons, Gelatine, Gummiarabicum, Xanthan, Natriumalginat, Kasein, Polyethylenglykole, bevorzugt Polyvinylalkohol und partiell hydrolysierte Polyvinylacetate.

- 15 Zur Verbesserung der Stabilität der Emulsionen können anionische Schutzkolloide zugesetzt werden. Besonders wichtig ist die Mitverwendung anionischer Schutzkolloide bei einem großen Gehalt an Mikrokapseln in der Dispersion, da es ohne einen zusätzlichen ionischen Stabilisator zur Bildung von agglomerierten Mikrokapseln kommen kann. Diese Agglomerate senken die Ausbeute an nutzbaren Mikrokapseln, wenn es sich um Agglomerate kleiner Kapseln von 1 bis 3 μm Durchmesser handelt, und sie
20 erhöhen die Bruchempfindlichkeit, wenn die Agglomerate größer als etwa 10 μm sind.

- 25 Als anionische Schutzkolloide eignen sich Polymethacrylsäure, die Copolymerisate des Sulfoethylacrylats und -methacrylats, Sulfopropylacrylats und -methacrylats, des N-(Sulfoethyl)-maleinimids, der 2-Acrylamido-2-alkylsulfonsäuren, Styrolsulfonsäure sowie der Vinylsulfonsäure.

- Bevorzugte anionische Schutzkolloide sind Naphthalinsulfonsäure und Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate sowie vor allem Polyacrylsäuren und Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate.

- 30 Die anionischen Schutzkolloide werden in der Regel in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Wasserphase der Emulsion.

- 35 Bevorzugt werden anorganische feste Teilchen, sogenannte Pickering-Systeme. Sie wirken wie Schutzkolloide. Sie ermöglichen eine Stabilisierung der Öl-in-Wasser-Emulsion durch sehr feine feste Partikel. Die Teilchen bleiben unter den Reaktionsbedingungen fest. Sie sind in Wasser unlöslich, aber dispergierbar sind oder in Wasser weder löslich noch dispergierbar jedoch von der lipophilen Substanz benetzbar.

Mikroverkapselungen unter Einsatz solcher Pickering-Systeme sind beispielsweise in der US 3,615,972, US 4,016,110, WO 99 24525 sowie der älteren deutschen Anmeldung 101 63 162.6 beschrieben.

- 5 Ein Pickering-System kann dabei aus den festen Teilchen allein oder zusätzlich aus Hilfsstoffen bestehen, die die Dispergierbarkeit der Partikel in Wasser oder die Benetzbarkeit der Partikel durch die lipophile Phase verbessern. Diese Hilfsmittel sind z.B. nichtionische, anionische, kationische oder zwitterionische Tenside oder polymere Schutzkolloide, wie sie oben oder unten beschrieben sind. Zusätzlich können Puffer-
- 10 substanzen zugefügt werden, um bestimmte, jeweils vorteilhafte pH-Werte der Wasserphase einzustellen. Dies kann die Wasserlöslichkeit der feinen Partikel verringern und die Stabilität der Emulsion erhöhen. Übliche Pufferstsubstanzen sind Phosphatpuffer, Acetatpuffer und Citratpuffer.
- 15 Die anorganischen festen Partikel können Metallsalze sein, wie Salze, Oxide und Hydroxide von Calcium, Magnesium, Eisen, Zink, Nickel, Titan, Aluminium, Silicium, Barium und Mangan. Zu nennen sind Magnesiumhydroxid, Magnesiumcarbonat, Magnesiumoxid, Calciumoxalat, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Bariumsulfat, Titandioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und Zinksulfid. Silikate, Bentonit, Hydroxyapatit und Hydrotalcite seien ebenfalls genannt. Besonders bevorzugt sind hochdisperse
- 20 Kieselsäuren, Magnesiumpyrophosphat und Tricalciumphosphat.

Bevorzugt werden anorganische feste Teilchen einer mittleren Größe von 5 bis 1000 nm, vorzugsweise 5 bis 500 nm, insbesondere 7 bis 200 nm. Die Größenangaben be-

25 ziehen sich auf das z-Mittel der eingesetzten Kolloiddispersion bestimmt mittels Lichtstreuung.

Die Pickering-Systeme können sowohl zuerst in die Wasserphase gegeben werden, als auch zu der gerührten Emulsion von Öl-in-Wasser zugegeben werden. Manche

30 feinen, festen Partikel werden durch eine Fällung hergestellt. So wird das Magnesiumpyrophosphat durch Zusammengeben der wässrigen Lösungen von Natriumpyrophosphat und Magnesiumsulfat hergestellt.

In der Regel wird das Pyrophosphat unmittelbar vor der Dispergierung durch Vereini-

35 gen einer wässrigen Lösung eines Alkalipyrophosphats mit mindestens der stöchiometrisch erforderlichen Menge eines Magnesiumsalzes hergestellt, wobei das Magnesiumsalz in fester Form oder wässriger Lösung vorliegen kann. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Magnesiumpyrophosphat durch Vereinigung wässriger Lösungen von Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) und Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)

40 hergestellt.

Die hochdispersen Kieselsäuren können als feine, feste Teilchen in Wasser dispergiert werden. Es ist aber auch möglich, sogenannte kolloidale Dispersionen von Kieselsäure in Wasser zu verwenden. Die kolloidalen Dispersionen sind alkalische, wäßrige Mischungen von Kieselsäure. Im alkalischen pH-Bereich sind die Partikel gequollen und in Wasser stabil. Für eine Verwendung dieser Dispersionen als Pickering-System ist es vorteilhaft, wenn der pH-Wert während der Öl-in-Wasser Emulsion mit einer Säure auf pH 2 bis 7 eingestellt wird.

10 Die anorganischen Schutzkolloide werden in der Regel in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase, eingesetzt.

Im allgemeinen werden die organischen neutralen Schutzkolloide in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Wasserphase.

Man wählt die Dispergierbedingungen zur Herstellung der stabilen Öl-in-Wasser Emulsion in an sich bekannter Weise so, dass die Öltröpfchen die Größe der gewünschten Mikrokapseln haben.

20 Die erhaltenen wässrigen Mikrokapseldispersionen können direkt als Wärmeträgerflüssigkeit eingesetzt werden. Unter dem Begriff Wärmeträgerflüssigkeit sind im Rahmen dieser Anmeldung sowohl Flüssigkeiten für den Wärmetransport als auch Flüssigkeiten für den Kältetransport, also Kühlflüssigkeiten, gemeint. Das Prinzip der Übertragung von Wärmeenergie ist in beiden Fällen gleich und unterscheidet sich lediglich in der Übertragungsrichtung.

Solche Wärmeträgerflüssigkeiten werden erfindungsgemäß in einem System eingesetzt, umfassend einen Wärme aufnehmenden Teil und einen die Wärme abgebenden Teil zwischen denen die Wärmeträgerflüssigkeit im Kreis geführt wird und gegebenenfalls eine Pumpe zum Transport der Wärmeträgerflüssigkeit. Die Wärmeträgerflüssigkeit wird dabei dicht an der Wärmequelle vorbeigeführt, um eine möglichst schnelle Wärmeaufnahme und damit Wärmeabfuhr zu erreichen. Weiter geht der Kreislauf zum Wärme abgebenden Teil, wo diesmal die Wärmeabgabe an den kühleren Wärmeabnehmer erfolgt. In einem solchen Wärmetauscherkreislauf kann sich die Wärmeträgerflüssigkeit allein durch Konvektion bewegen. Bevorzugt setzt man wenigstens eine Pumpe ein, auch um eine rasche Energieabfuhr oder einen schnelleren Wärmeaustausch zwischen der Wärmequelle und dem Verbraucher zu gewährleisten. Steuerungsmöglichkeiten für einen maximalen Wärmetransport und Wärmeübertrag sind die Geschwindigkeit der Wärmeträgerflüssigkeit, die Wahl und damit die Wärmekapazität

und die Menge der jeweiligen Latentwärmespeichermaterialien und eine möglichst geringe Viskosität der Wärmeträgerflüssigkeit während sie in Bewegung ist. Bei der Auswahl der Latentwärmespeichermaterialien ist zu beachten, dass die Temperatur der Wärmequelle oberhalb des Schmelzpunktes der Wärmeträgerflüssigkeit und die Temperatur des Wärmeabnehmers unterhalb ihres Erstarrungspunktes ist. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt sind dabei nicht zwingend gleich, da es, wie bereits oben erwähnt, auch zu Gefrierpunktserniedrigungen kommen kann.

Die Arten und Funktionsweisen derartiger dynamischer Systeme sind dem Fachmann hinlänglich bekannt, z.B. aus Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5.ed on CD-Rom, „Heat Exchange“. Sie werden beispielsweise in Heiz- und Kühlsystemen für Gebäude, Heiz- und Kühlsystemen für Autos, in Solaranlagen, in Kühl- und Gefriergeräten, als industrielle Wärmetauscher, als „personal comfort systems“, und für Mikroklima Heizungs- und Kühlsysteme verwendet.

Die erfindungsgemäßen Wärmeträgerflüssigkeiten können ferner in einem statischen System eingesetzt werden. Solche Systeme werden beispielsweise in der US 5,007,478 beschrieben, deren Ausführungen von dieser Anmeldung mit umfasst sein sollen. Eine Kühlung mittels eines statischen Systems wird beispielsweise bei elektronischen Bauteilen und bei Computern eingesetzt, um deren Wärme abzuführen. Die Wärmeträgerflüssigkeit ist dabei in einen Behälter eingeschlossen. Der Energieaustausch erfolgt auch hier über einen Wärmeaustauscher, der mit dem Behälter verbunden ist oder über einen Wärmeaustauscher im Behälter und einfach über die Behälterfläche selbst. Hier nehmen sie kurzfristige Energiespitzen auf oder sorgen für einen Temperatenausgleich über längere Zeiträume.

Die Mikrokapseldispersionen zeigen hervorragende mechanische Eigenschaften. Sie sind auch unter den Pumpbedingungen stabil. Ferner weisen sie eine gute Hydrolysestabilität auf.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Prozentangaben handelt es sich, sofern nicht anders angegeben, um Gewichtsprozent.

Beispiel 1:

Wasserphase

572 g Wasser

80 g einer 50%igen kolloidalen Dispersion von SiO_2 in Wasser bei pH 9,3 (mittlere Teilchengröße 108,6 nm, Z-Mittelwert nach Lichtstreuung)

12

- 2,1 g einer 2,5%igen, wässrigen Natriumnitritlösung
 20 g einer 1%igen, wässrigen Methylcelluloselösung (Viskosität 15000 mPas bei 2% in Wasser)

5 Ölphase

- 440 g n-Tetradecan
 9 g Paraffinwachs 68-72°C
 77 g Methylmethacrylat
 10 33 g Butandioldiacrylat
 0,76 g Ethylhexylthioglykolat
 1,35 g t-Butylperpivalat

Zulauf 1: 1,09 g t-Butylhydroperoxid, 70%ig in Wasser

- 15 Zulauf 2: 0,34 g Ascorbinsäure, 0,024 g NaOH, 56 g H₂O

- Bei Raumtemperatur wurde die obige Wasserphase vorgelegt und mit 3 g 10% iger Salpetersäure auf pH 4 gestellt. Nach Zugabe der Ölphase wurde mit einem schnell-
 aufenden DissolVERRührer bei 4800 Upm dispergiert. Nach 40 Minuten Dispergierung
 20 wurde eine stabile Emulsion der Teilchengröße 1 bis 9 µm Durchmesser erhalten. Die Emulsion wurde unter Rühren mit einem Ankerrührer in 40 Minuten auf 56°C aufge-
 heizt, innerhalb von weiteren 20 Minuten auf 58°C, innerhalb von weiteren 60 Minuten auf 71°C und innerhalb von weiteren 60 Minuten auf 85°C aufgeheizt. Die entstandene
 25 Mikrokapseldispersion wurde unter Rühren auf 70°C gekühlt und der Zulauf 1 dazuge-
 geben. Der Zulauf 2 wurde unter Rühren bei 70°C über 80 Minuten dosiert zugegeben. Anschließend wurde abgekühlt. Die entstandene Mikrokapseldispersion besaß einen
 Feststoffgehalt von 47,2 % und eine mittlere Teilchengröße von 5,8 µm (Volumenmit-
 telwert, gemessen mittels Fraunhofer-Beugung).
- 30 Bei Verdünnen mit Wasser auf ca. 30% Feststoffgehalt wies die Dispersion eine Visko-
 sität von weniger als 10 mPas auf und konnte in einem Wärmekreislauf mit 2 Doppel-
 rohrwärmetauschern umgepumpt werden.

Beispiel 2:

35

Wasserphase

- 333 g Wasser
 188 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (88% verseift, mittleres
 40 Molekulargewicht 128.000)

Ölphase

- 440 g Paraffin 62-64°C
- 5 56,1 g Methylmethacrylat
18,7 g Butandioldiacrylat
0,76 g Ethylhexylthioglykolat
0,92 g t-Butylperpivalat
- 10 Zulauf 1: 1,09 g t-Butylhydroperoxid, 70%ig in Wasser
Zulauf 2: 0,34 g Ascorbinsäure, 56 g H₂O

- Bei Raumtemperatur wurde die obige Wasserphase vorgelegt. Nach Zugabe der Ölphase wurde mit einem schnellaufenden DissolVERRührer bei 4000 Upm und 70°C
- 15 dispergiert. Nach 20 Minuten Dispergierung wurde eine stabile Emulsion der Teilchengröße 1 bis 8 µm Durchmesser erhalten. Die Emulsion wurde unter Rühren mit einem Ankerrührer für eine Stunde bei 70°C gehalten und dann innerhalb von 60 Minuten auf 85°C, aufgeheizt. In die entstandene Mikrokapseldispersion wurde unter Rühren bei 85°C der Zulauf 1 dazugegeben. Der Zulauf 2 wurde unter Rühren über 80 Minuten
- 20 dosiert zugegeben. Ab Beginn der Zugabe des Zulaufs 1 wurde der Ansatz über 90 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt. Die entstandene Mikrokapseldispersion besaß einen Feststoffgehalt von 49,5 % und eine mittlere Teilchengröße von 4,9 µm (Volumenmittelwert, gemessen mittels Fraunhofer-Beugung).
- 25 Bei Verdünnen mit Wasser auf ca. 30% Feststoffgehalt wies die Dispersion eine Viskosität von weniger als 10 mPas auf und konnte in einem Wärmekreislauf mit 2 Doppelrohrwärmetauschern umgepumpt werden.

Patentansprüche

1. Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen mit Latentwärmespeicher-
materialien als Kapselkern und einem Polymer als Schale, die erhältlich sind
5 durch Erwärmen einer Öl-in-Wasser-Emulsion, in der die Monomere, Radikal-
starter und die Latentwärmespeichermaterialien als disperse Phase vorliegen,
wobei die Monomermischung
- 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, ei-
10 nes oder mehrerer Monomere I ausgewählt unter den C₁–C₂₄-Alkylestern
der Acryl- und Methacrylsäure, Methacrylsäure und Methacrylnitril,
 - 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines
bi- oder polyfunktionellen Monomeren II, welches in Wasser nicht löslich
15 oder schwer löslich ist und
 - 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, sons-
tige Monomere III enthält,
- 20 als Wärmeträgerflüssigkeiten.
2. Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchengröße der Mikrokapseln 0,5 bis
100 µm beträgt.
- 25 3. Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass die Latentwärmespeichermaterialien lipophile
Substanzen sind, die ihren fest/flüssig Phasenübergang im Temperaturbereich
von –20 bis 120°C haben.
- 30 4. Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen nach den Ansprüchen 1
bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein hochvernetztes Methacryl-
säureesterpolymer ist.
- 35 5. Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen, dadurch gekennzeichnet,
dass die Öl-in-Wasser-Emulsion anorganische feste Teilchen einer mittleren
Größe von 0,005 bis 1 µm enthält.
- 40 6. Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen nach den Ansprüchen 1
bis 5 als Wärmeträgerflüssigkeit in einem System umfassend einen Wärme-

15

aufnehmenden Teil und einen die Wärme abgebenden Teil, zwischen denen die Wärmeträgerflüssigkeit im Kreis geführt wird, und gegebenenfalls eine Pumpe zum Transport der Wärmeträgerflüssigkeit.

- 5 7. Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Wärmeträgerflüssigkeit in einem statischen System.
- 10 8. Verwendung von wässrigen Mikrokapseldispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 7 als Wärmeträgerflüssigkeit, in Systemen ausgewählt aus der Gruppe aus Heiz- und Kühlsystem für Gebäude, Heiz- und Kühlsystem für Autos, Solaranlagen, Kühl- und Gefriergeräte, industrielle Wärmetauscher, Kühlung für Computer und Elektronik, personal comfort systems, und Mikroklima Heizungs- und Kühlsysteme.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K5/10 B01J13/00 C09K5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 54 035 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD ; OSAKA GAS CO LTD (JP)) 26 June 1997 (1997-06-26) cited in the application page 5, line 40 - page 6, line 7	1-3,6,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1995-316113 XP002293566 & JP 07 213890 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK) 15 August 1995 (1995-08-15) abstract	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2004

Date of mailing of the international search report

06/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003959

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 284 158 B1 (MARSHALL MARY C ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) cited in the application column 1, line 66 - column 2, line 30 column 3, line 58 - line 63 claims 1,10	1-4,6,8
A	US 5 007 478 A (SENGUPTA SUBRATA) 16 April 1991 (1991-04-16) cited in the application column 2, line 54 - column 4, line 2 claims 1,4-6	1-3,7,8
A	US 4 911 232 A (COLVIN DAVID P ET AL) 27 March 1990 (1990-03-27) cited in the application column 3, line 40 - column 4, line 56 claims	1-3,6,8
A	DE 197 49 731 A (BASF AG) 12 May 1999 (1999-05-12) the whole document	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003959

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19654035	A	26-06-1997	JP 9176623 A JP 9221665 A DE 19654035 A1 US 5916478 A	08-07-1997 26-08-1997 26-06-1997 29-06-1999
JP 7213890	A	15-08-1995	JP 2736006 B2	02-04-1998
US 6284158	B1	04-09-2001	US 6063312 A	16-05-2000
US 5007478	A	16-04-1991	NONE	
US 4911232	A	27-03-1990	NONE	
DE 19749731	A	12-05-1999	DE 19749731 A1 CA 2304476 A1 DE 59801405 D1 WO 9924525 A1 EP 1029018 A1 ES 2163891 T3 JP 2002516913 T US 6200681 B1	12-05-1999 20-05-1999 11-10-2001 20-05-1999 23-08-2000 01-02-2002 11-06-2002 13-03-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003959

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K5/10 B01J13/00 C09K5/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 54 035 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD ; OSAKA GAS CO LTD (JP)) 26. Juni 1997 (1997-06-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 40 - Seite 6, Zeile 7	1-3,6,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1995-316113 XP002293566 & JP 07 213890 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK) 15. August 1995 (1995-08-15) Zusammenfassung	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Puetz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003959

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 284 158 B1 (MARSHALL MARY C ET AL) 4. September 2001 (2001-09-04) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 2, Zeile 30 Spalte 3, Zeile 58 - Zeile 63 Ansprüche 1,10	1-4,6,8
A	US 5 007 478 A (SENGUPTA SUBRATA) 16. April 1991 (1991-04-16) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 54 - Spalte 4, Zeile 2 Ansprüche 1,4-6	1-3,7,8
A	US 4 911 232 A (COLVIN DAVID P ET AL) 27. März 1990 (1990-03-27) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 40 - Spalte 4, Zeile 56 Ansprüche	1-3,6,8
A	DE 197 49 731 A (BASF AG) 12. Mai 1999 (1999-05-12) das ganze Dokument	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003959

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19654035 A	26-06-1997	JP 9176623 A	08-07-1997
		JP 9221665 A	26-08-1997
		DE 19654035 A1	26-06-1997
		US 5916478 A	29-06-1999
JP 7213890 A	15-08-1995	JP 2736006 B2	02-04-1998
US 6284158 B1	04-09-2001	US 6063312 A	16-05-2000
US 5007478 A	16-04-1991	KEINE	
US 4911232 A	27-03-1990	KEINE	
DE 19749731 A	12-05-1999	DE 19749731 A1	12-05-1999
		CA 2304476 A1	20-05-1999
		DE 59801405 D1	11-10-2001
		WO 9924525 A1	20-05-1999
		EP 1029018 A1	23-08-2000
		ES 2163891 T3	01-02-2002
		JP 2002516913 T	11-06-2002
		US 6200681 B1	13-03-2001